

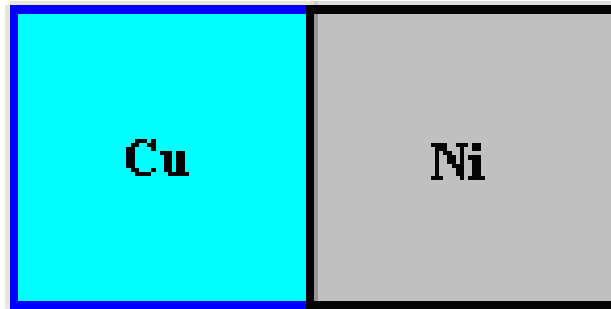
CHƯƠNG 8

QUÁ TRÌNH KHUẾCH TÁN

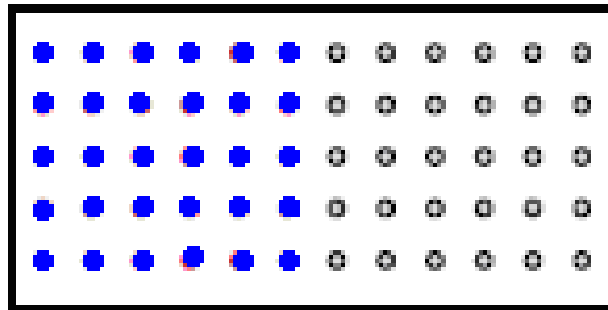
8.1 Giới thiệu

- **Nhiều phản ứng và quá trình quan trọng trong xử lý vật liệu dựa vào việc truyền khối trong lòng một chất rắn hoặc từ một pha lỏng, khí, hoặc rắn đến một pha khác.**
- **Quá trình truyền khối này được thực hiện bằng khuếch tán, một hiện tượng truyền vật liệu do sự chuyển động của các nguyên tử.**
- **Hiện tượng khuếch tán có thể được minh họa bằng cách sử dụng một cặp khuếch tán, tạo thành bằng cách ghép sát vào nhau bề mặt của hai miếng kim loại khác nhau (ví dụ Cu và Ni).**
- **Cặp kim loại này được gia nhiệt ở nhiệt độ cao (nhỏ hơn nhiệt độ nóng chảy của hai kim loại) trong một thời gian rồi làm nguội về nhiệt độ phòng**
- **Phân tích hóa học cho thấy các kim loại nguyên chất Cu, Ni nằm ở hai đầu và cách nhau bởi một vùng hợp kim Cu-Ni.**
- **Kết quả này cho thấy các nguyên tử Cu đã khuếch tán vào trong Ni và ngược lại.**

Trước khi xử lý nhiệt

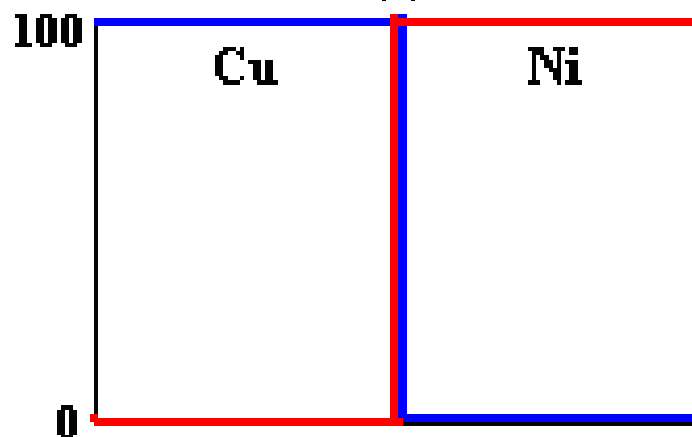


(a)



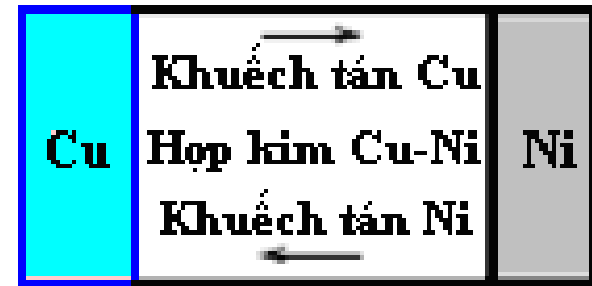
(b)

Nồng độ của Ni, Cu

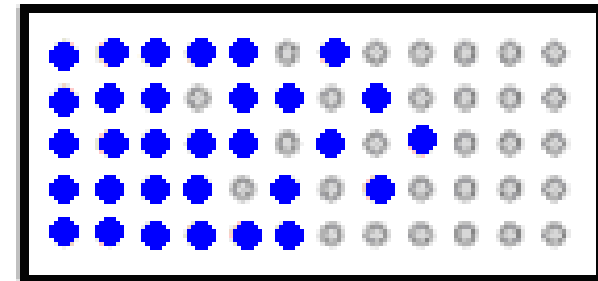


Vị trí
(c)

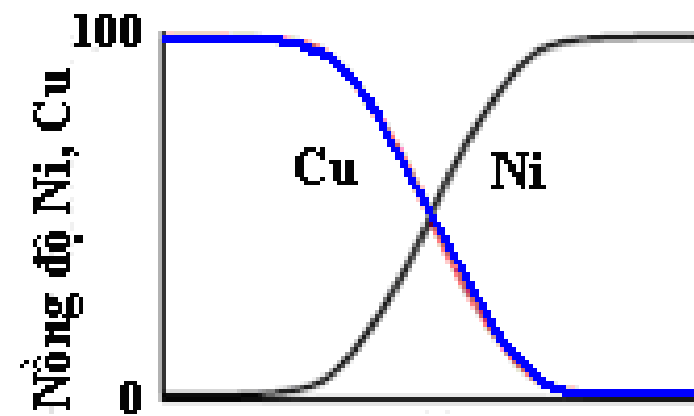
Sau khi xử lý nhiệt



(a)



(b)



Vị trí
(c)

- Quá trình mà các nguyên tử của kim loại này khuếch tán vào kim loại kia được gọi là nội khuếch tán (interdiffusion) hoặc khuếch tán tạp chất (impurity diffusion).
- Khuếch tán cũng xảy ra trong kim loại nguyên chất, khi đó các nguyên tử cùng loại trao đổi vị trí cho nhau gọi là tự khuếch tán (self-diffusion).

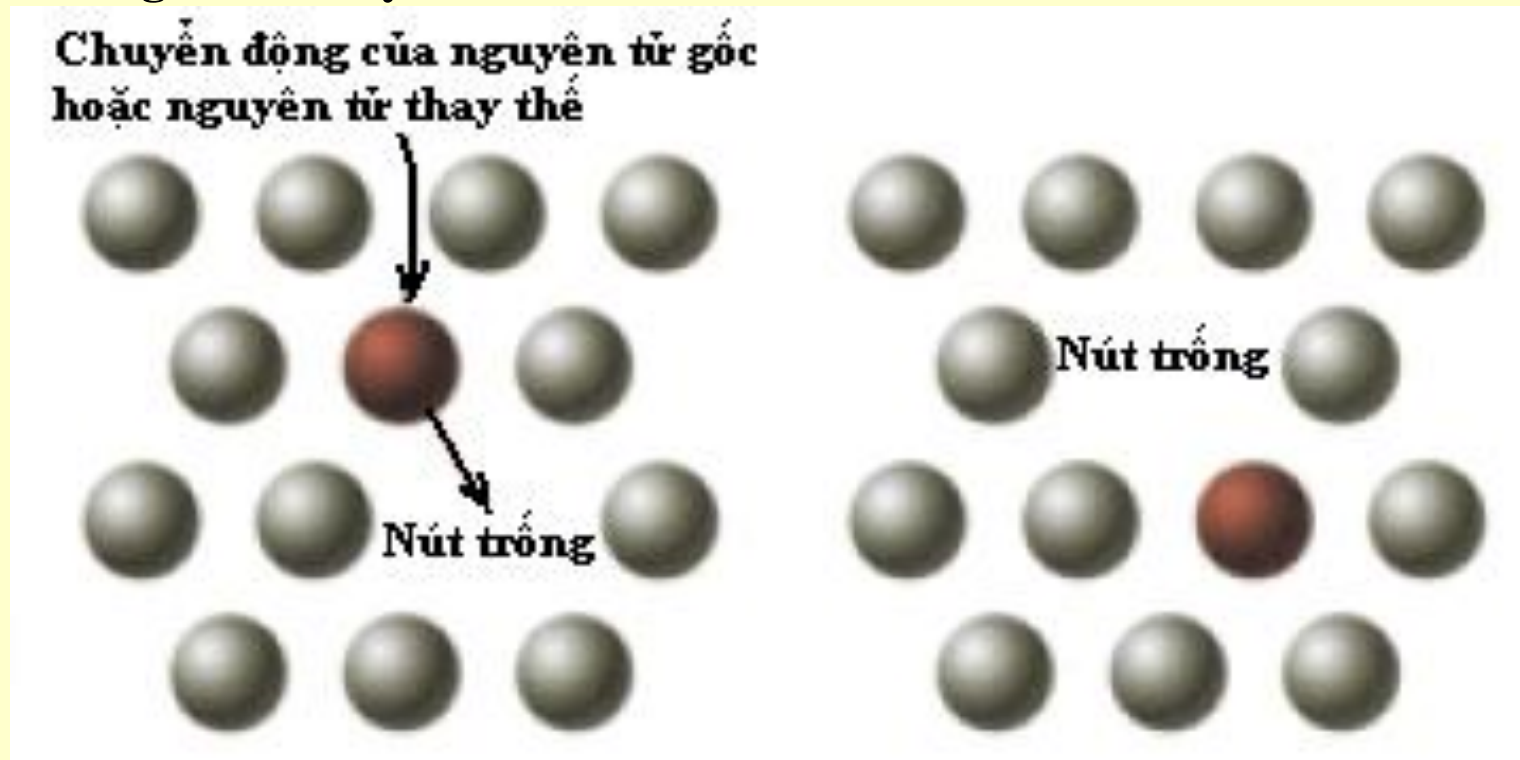
8.2 Cơ chế khuếch tán

- Các nguyên tử trong chất rắn thường xuyên chuyển động và vị trí của chúng thay đổi nhanh chóng.
 - Để nguyên tử có thể chuyển động như vậy, cần phải có hai điều kiện:
 - ✓ phải có vị trí trống ở lân cận
 - ✓ nguyên tử phải có đủ năng lượng để bẻ gãy liên kết với các nguyên tử xung quanh và gây ra biến dạng mạng tinh thể trong quá trình di chuyển.
- Năng lượng này → năng lượng dao động của các nguyên tử.
- Ở một nhiệt độ xác định chỉ có một phần trong tổng số nguyên tử có đủ năng lượng để di chuyển,
 - Nhiệt độ càng cao, phần nguyên tử có khả năng di chuyển càng lớn.

- Có nhiều cơ chế khuếch tán được đề nghị, nhưng có hai cơ chế khuếch tán trong kim loại được thừa nhận là khuếch tán theo cơ chế nút trống và nguyên tử xen kẽ.

8.2.1 Cơ chế khuếch tán theo nút trống

- Nguyên tử từ nút mạng sẽ di chuyển đến nút trống lân cận theo cơ chế khuếch tán nút trống → đòi hỏi sự có mặt của các nút trống ở lân cận.
- Mức độ khuếch tán theo cơ chế nút trống là một hàm của số nút trống có mặt trong mạng → Ở nhiệt độ cao mật độ nút trống có thể rất lớn nên khuếch tán theo cơ chế nút trống rất dễ xảy ra.



- Do nút trống và nguyên tử trao đổi vị trí cho nhau → sự khuếch tán của nguyên tử theo một hướng ứng với sự khuếch tán của nút trống theo hướng ngược lại.
- Hiện tượng nội khuếch tán và tự khuếch tán xảy ra theo cơ chế này.

8.2.2 Cơ chế khuếch tán theo nguyên tử xen kẽ

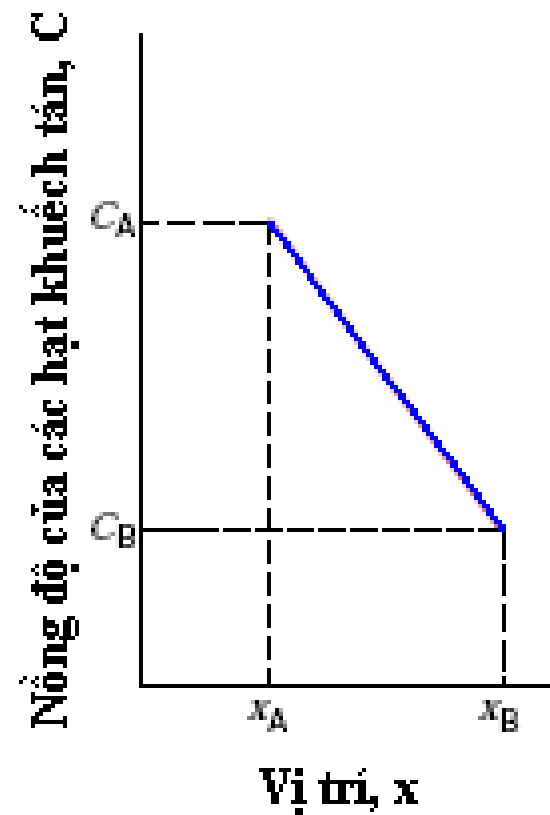
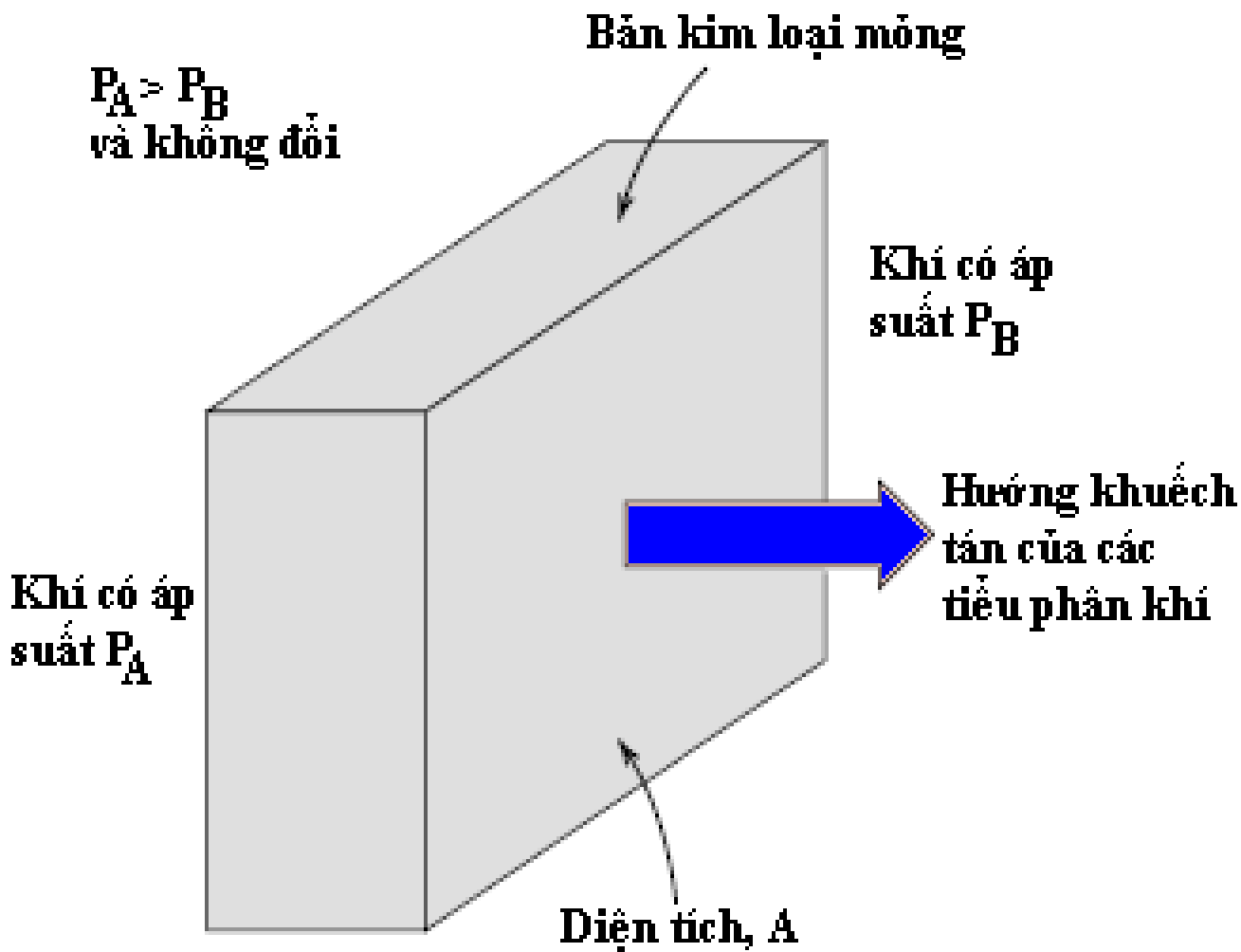
- Nguyên tử từ vị trí xen kẽ này sẽ di chuyển đến vị trí xen kẽ lân cận khác còn trống theo cơ chế khuếch tán nguyên tử xen kẽ.
- Cơ chế này thường gặp trong hiện tượng nội khuếch tán của các tạp chất như hydro, carbon, nitơ và oxy → những nguyên tử có kích thước đủ nhỏ để nằm trong các vị trí xen kẽ.



- Các nguyên tử gốc của mạng (host atoms) hoặc nguyên tử tạp chất ở vị trí thay thế ít khi nằm ở vị trí xen kẽ nên thường không khuếch tán theo cơ chế này.
- Trong đa số hợp kim, khuếch tán theo cơ chế nguyên tử xen kẽ xảy ra nhanh hơn rất nhiều so với cơ chế khuếch tán theo nút trống vì các nguyên tử xen kẽ có kích thước nhỏ hơn, linh động hơn.
- Hơn nữa, số vị trí xen kẽ còn trống nhiều hơn số nút trống nên xác suất để di chuyển theo cơ chế xen kẽ lớn hơn xác suất di chuyển theo cơ chế nút trống.

8.3 Khuếch tán ở trạng thái ổn định

- Tốc độ khuếch tán thường được biểu diễn bởi dòng khuếch tán J ,
- J chính là khối lượng chất M hoặc số nguyên tử M khuếch tán ngang qua và vuông góc với một đơn vị tiết diện chất rắn trong một đơn vị thời gian.
- Đơn vị của J là $[\text{kg}/\text{m}^2\text{s}]$ hoặc $[\text{số nguyên tử}/\text{m}^2\text{s}]$.
- Nếu dòng khuếch tán không thay đổi theo thời gian thì gọi là khuếch tán ở trạng thái ổn định (steady-state diffusion).
- Một ví dụ về khuếch tán ổn định phổ biến là sự khuếch tán của các nguyên tử khí ngang qua một bản kim loại mà nồng độ (hoặc áp suất) của các hạt khuếch tán ở bề mặt hai bên được giữ không đổi



- Khi nồng độ được vẽ theo vị trí x bên trong chất rắn, thì đồ thị thu được gọi là profile nồng độ
- Độ dốc tại một điểm trên đường cong gọi là gradient nồng độ (dC/dx).
- Giả sử profile nồng độ là đường thẳng, khi đó gradient nồng độ sẽ là

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$$

Trong các bài toán về khuếch tán, nồng độ thường tính theo $[\text{kg/m}^3]$ hoặc $[\text{g/cm}^3]$

Định luật Fick I: Dòng khuếch tán sẽ tỷ lệ với gradient nồng độ theo phương trình

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

D: hệ số khuếch tán $[\text{m}^2/\text{s}]$

Dấu trừ chỉ ra hướng khuếch tán theo hướng giảm nồng độ, từ nơi nồng độ cao đến nơi có nồng độ thấp.

- Trong thực tế, bài toán khuếch tán ổn định có thể tìm thấy trong việc tinh chế khí hydrô.

- Khi đó một bên của một bản mỏng bằng Pd tiếp xúc với hỗn hợp khí tạp chứa hydrô và các tạp chất khác như nito, oxy, hơi nước, còn một bên chứa khí hydrô có áp suất thấp và được giữ không đổi. Hydrô sẽ khuếch tán có chọn lọc qua bản.

8.4 Khuếch tán ở trạng thái không ổn định

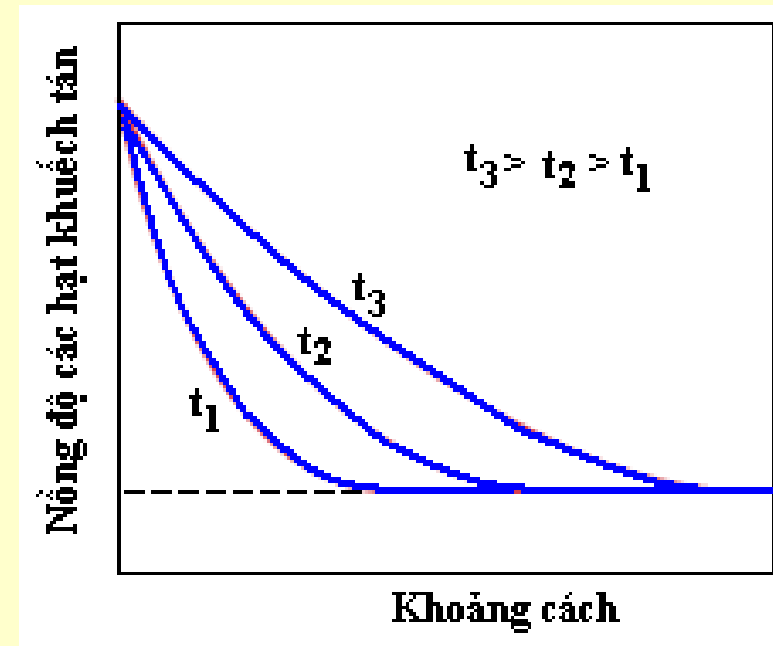
- Hầu hết các trường hợp khuếch tán trong thực tế đều là khuếch tán không ổn định (nonsteady-state diffusion)

→ dòng khuếch tán và gradient nồng độ tại một số điểm trong chất rắn thay đổi theo thời gian

→ sự tích tụ hoặc thiếu hụt các hạt khuếch tán.

- **Định luật Fick II:**

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$



- Lời giải của bài toán sẽ thu được khi có điều kiện biên xác định.
- Một lời giải quan trọng của bài toán là cho trường hợp một vật rắn bán vô hạn (semi-infinite) trong đó nồng độ ở bề mặt (C_s) được giữ không đổi.
- Một thanh rắn được xem là bán vô hạn khi không có nguyên tử nào khuếch tán đến được đầu cuối của thanh trong thời gian khuếch tán.
- Thanh có chiều dài l được xem là bán vô hạn khi $l > 10\sqrt{Dt}$
- Thông thường, nguồn của các hạt khuếch tán là pha khí mà áp suất riêng phần của nó được giữ không đổi.
- Một số giả thiết được đặt ra:
 - ✓ Trước khi khuếch tán các nguyên tử chất tan trong chất rắn được phân bố đều với nồng độ C_0 .
 - ✓ Giá trị x ở bề mặt bằng 0 và tăng theo khoảng cách từ bề mặt vào trong chất rắn.
 - ✓ Thời gian được tính bằng 0 ở thời điểm bắt đầu quá trình khuếch tán.

• Khi đó các điều kiện biên được xác định như sau:

$t = 0, \quad C = C_0 \text{ tại } 0 \leq x \leq \infty$

$t > 0, \quad C = C_s \text{ (nồng độ không đổi ở bề mặt) tại } x = 0$

$C = C_0 \text{ tại } x = \infty \text{ (khuếch tán không đến được đầu cuối)}$

• Lời giải của phương trình Fick II có dạng

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}(z)$$

với $z = \frac{x}{(2\sqrt{Dt})}$

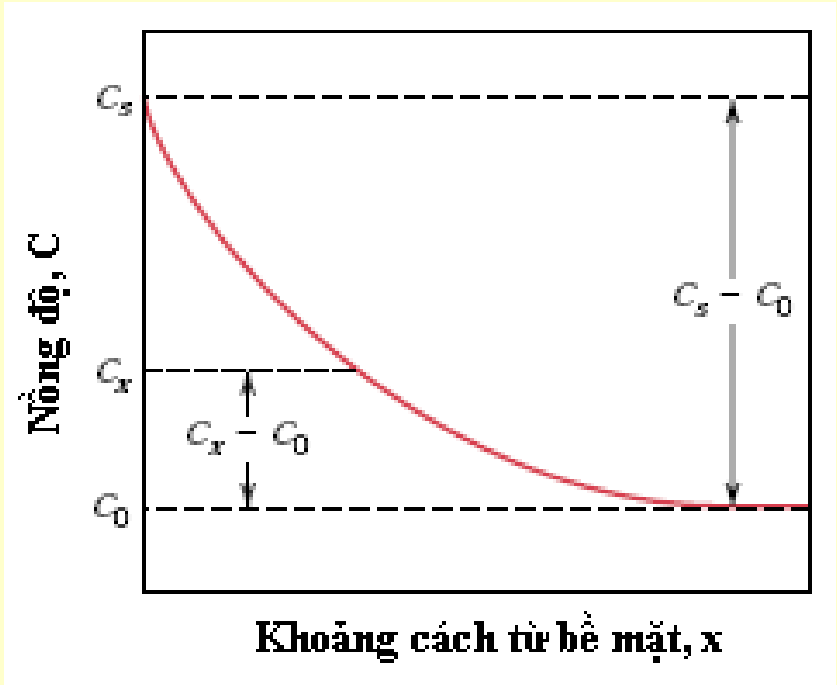
• C_x là nồng độ ở độ sâu x sau thời gian t

• $\operatorname{erf}(z)$ là hàm sai số định nghĩa theo

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

Giả sử cần đạt đến một nồng độ C_1 xác định trong hợp kim, khi đó

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \text{const} \quad \rightarrow \quad \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{const} \quad \rightarrow \quad \frac{x^2}{Dt} = \text{const}$$



Giá trị của hàm sai số

z	$erf(z)$	z	$erf(z)$	z	$erf(z)$
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999

8.5 Các yếu tố ảnh hưởng đến sự khuếch tán

8.5.1 Dạng khuếch tán

- Độ lớn của hệ số khuếch tán tượng trưng cho tốc độ khuếch tán.
- Bảng sau cho thấy độ lớn của hệ số khuếch tán và ảnh hưởng của dạng khuếch tán cũng như của vật liệu nền đến hệ số khuếch tán.

Số liệu của hệ số khuếch tán

Dạng chất khuếch tán	Kim loại nền	$D_0(m^2/s)$	Năng lượng hoạt hóa Q_d		Giá trị tính toán	
			kJ/mol	$eV/ngtu$	$T(^{\circ}C)$	$D(m^2/s)$
Fe	α -Fe (BCC)	2.8×10^{-4}	251	2.60	500	3.0×10^{-21}
					900	1.8×10^{-15}
Fe	γ -Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	2.94	900	1.1×10^{-17}
					1100	7.8×10^{-16}
C	α -Fe	6.2×10^{-7}	80	0.83	500	2.4×10^{-12}
					900	1.7×10^{-10}
C	γ -Fe	2.3×10^{-5}	148	1.53	900	5.9×10^{-12}
					1100	5.3×10^{-11}
Cu	Cu	7.8×10^{-5}	211	2.19	500	4.2×10^{-19}
Zn	Cu	2.4×10^{-5}	189	1.96	500	4.0×10^{-18}
Al	Al	2.3×10^{-4}	144	1.49	500	4.2×10^{-14}
Cu	Al	6.5×10^{-5}	136	1.41	500	4.1×10^{-14}
Mg	Al	1.2×10^{-4}	131	1.35	500	1.9×10^{-13}
Cu	Ni	2.7×10^{-5}	256	2.65	500	1.3×10^{-22}

8.5.2 Nhiệt độ

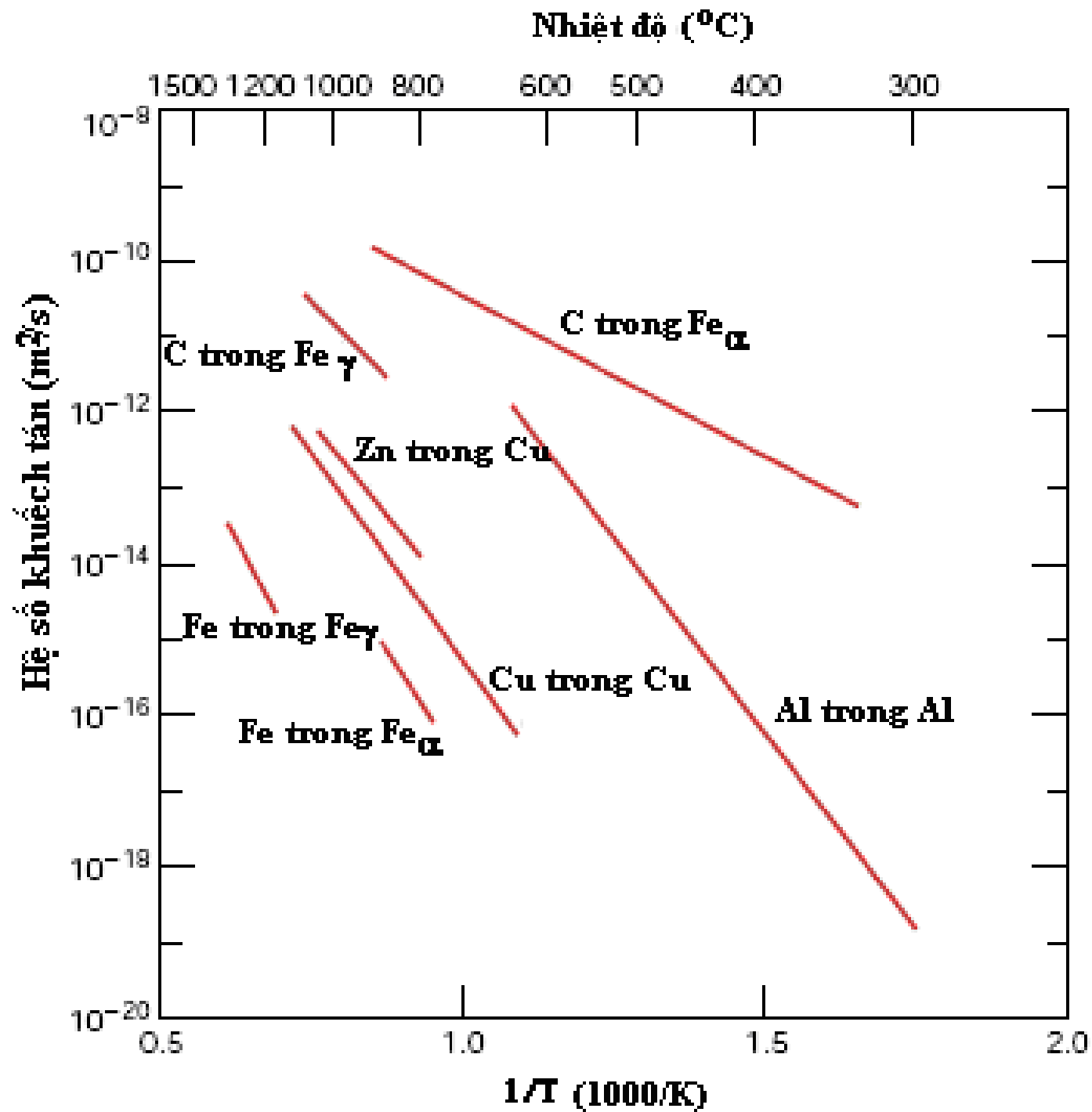
Sự phụ thuộc của hệ số khuếch tán vào nhiệt độ tuân theo phương trình

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q_d}{RT} \right)$$

- D_0 là hằng số không phụ thuộc nhiệt độ [m^2/s]
- Q_d là năng lượng hoạt hóa cho khuếch tán [J/mol , cal/mol hoặc eV/nguyên tử]
- R : hằng số khí = $8,31 \text{ J/mol.K}$; $1,987 \text{ cal/mol.K}$; $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/nguyên tử.K}$
- T : nhiệt độ tuyệt đối [K].
- Lấy log hai vế

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_d}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{hoặc} \quad \lg D = \lg D_0 - \frac{Q_d}{2,3 R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

- Vẽ $\lg D$ theo T sẽ được phương trình đường thẳng có độ dốc là $-Q_d/2,3R$ và tung độ gốc là $\lg D_0$. Đây là cách để xác định Q_d và D_0 bằng thực nghiệm.



- **Trong thực tế công nghệ có thể gặp các loại khuếch tán như sau:**
- **Quá trình kết tinh trong đúc:** để có thành phần đồng đều, khử tạp chất có hại nằm lơ lửng trong kim loại lỏng cần thúc đẩy quá trình khuếch tán bằng cách khuấy trộn, tăng nhiệt độ ...
- **Ủ đồng đều thành phần:** sau khi đúc có tồn tại các sai lệch gọi là thiên tích → phải nung đến một nhiệt độ nào đó (gọi là ủ) → tăng cường khuếch tán → giảm sai lệch.
- **Thấm bề mặt (Hóa nhiệt luyện):** giữ thép thường 0,3% cacbon ở nhiệt độ cao trong một thời gian nào đó trong môi trường có chứa các nguyên tử của các nguyên tố cần thấm như: cacbon, nitơ, silic, nhôm, crôm.
→ Các nguyên tử này sẽ hấp phụ trên bề mặt thép và khuếch tán vào trong đến một độ sâu nào đó, làm tăng độ cứng bề mặt, tăng khả năng chịu mài mòn.
- **Kết khối (thiêu kết, sintering):** trong công nghệ luyện kim bột, sản phẩm được nung đến một nhiệt độ thích hợp để tạo liên kết giữa các phần tử của vật liệu.
→ xảy ra quá trình khuếch tán bên trong hạt, trên bề mặt hạt hoặc giữa các hạt.
→ Tính chất của sản phẩm phụ thuộc vào thể tích, số lượng và hình dạng của các lỗ xốp.

- **Pha tạp bán dẫn và thủy tinh:** thẩm các nguyên tố ở thể khí như P, Sb, B... vào trong bán dẫn Si, Ge → tăng độ dẫn điện của chúng hoặc khuếch tán các ion có kích thước lớn như K, Rb, Cs ... vào bề mặt thủy tinh → cải thiện một số tính chất của chúng như hệ số giãn nở nhiệt, khả năng chịu sốc nhiệt...